Ponašanje zavarenog aditivno proizvedenog čelika AISI 316L u morskom okolišu

Kokić, Stjepan

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies, Rijeka / Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:187:485469

Rights / Prava: In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: 2024-08-08



Sveučilište u Rijeci, Pomorski fakultet University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies Repository / Repozitorij:

Repository of the University of Rijeka, Faculty of Maritime Studies - FMSRI Repository





SVEUČILIŠTE U RIJECI POMORSKI FAKULTET

STJEPAN KOKIĆ

PONAŠANJE ZAVARENOG ADITIVNO PROIZVEDENOG ČELIKA AISI 316L U MORSKOM OKOLIŠU ZAVRŠNI RAD

Rijeka, 2024.

SVEUČILIŠTE U RIJECI POMORSKI FAKULTET

PONAŠANJE ZAVARENOG ADITIVNO PROIZVEDENOG ČELIKA AISI 316L U MORSKOM OKOLIŠU BEHAVIOUR OF WELDED ADDITIVELY MANUFACTURED STEEL AISI 316L IN THE MARINE ENVIRONMENT

ZAVRŠNI RAD

BACHELOR THESIS

Kolegij: Korozija i zaštita materijala

Mentor: Prof. dr. sc. Goran Vukelić

Komentor: Benjamin Mihaljec, mag. ing. nav. mech.

Student: Stjepan Kokić

Studijski smjer: Brodostrojarstvo

JMBAG: 0112077921

Rijeka, srpanj 2024.

Student: Stjepan Kokić

Studijski program: Brodostrojarstvo

JMBAG: 0112077921

IZJAVA O SAMOSTALNOJ IZRADI ZAVRŠNOG RADA

Kojom izjavljujem da sam završni rad s naslovom: Ponašanje zavarenog aditivno proizvedenog čelika AISI 316L u morskom okolišu

izradio/la samostalno pod mentorstvom: prof. dr. sc. Goran Vukelić.

te komentorstvom: Benjamin Mihaljec, mag. ing. nav. mech.

U radu sam primijenio/la metodologiju izrade stručnog/znanstvenog rada i koristio/la literaturu koja je navedena na kraju završnog rada. Tuđe spoznaje, stavove, zaključke, teorije i zakonitosti koje sam izravno ili parafrazirajući naveo/la u završnom radu na uobičajen, standardan način citirao/la sam i povezao/la s fusnotama i korištenim bibliografskim jedinicama, te nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Rad je pisan u duhu hrvatskoga jezika.

Student

S. Kedine

(potpis)

Stjepan Kokić

Student/studentica: Stjepan Kokić Studijski program: Brodostrojarstvo JMBAG: 0112077921

IZJAVA STUDENTA – AUTORA O JAVNOJ OBJAVI OBRANJENOG ZAVRŠNOG RADA

Izjavljujem da kao student – autor završnog rada dozvoljavam Pomorskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci da ga trajno javno objavi i besplatno učini dostupnim javnosti u cjelovitom tekstu u mrežnom digitalnom repozitoriju Pomorskog fakulteta.

U svrhu podržavanja otvorenog pristupa završnim radovima trajno objavljenim u javno dostupnom digitalnom repozitoriju Pomorskog fakulteta, ovom izjavom dajem neisključivo imovinsko pravo iskorištavanja bez sadržajnog, vremenskog i prostornog ograničenja mog završnog rada kao autorskog djela pod uvjetima *Creative Commons* licencije CC BY Imenovanje, prema opisu dostupnom na <u>http://creativecommons.org/licenses/</u>

Student

Kelin

(potpis)

Stjepan Kokić

SAŽETAK

U ovom završnom radu obrađene su tri cjeline. Prvi dio je upoznavanje sa korozijom, u tom je dijelu razjašnjena teorija korozije, njezin utjecaj na ekonomiju, navedene su osnovne podjele korozije te se spominje kako se korozija proučavala kroz povijest. U drugom dijelu se dotakla tema o aditivnoj proizvodnji nehrđajućih čelika sa novijom tehnologijom uz pomoć 3D printanja. Opisano je kako korozija utječe na ovakvu vrstu materijala proizvedenom 3D printanom tehnologijom. Postavljeno je pitanje da li bi tako proizveden materijal mogao biti konkurentan u pomorskoj industriji istom materijalu koji proizveden tradicionalnom metodom. U trećem dijelu prikazan je obavljeni eksperiment gdje su ispitane mehaničke karakteristike nehrđajućeg čelika AISI 316 L dobivenog na oba načina te izloženog utjecaju morskog okoliša. Rezultati dobivenih ovakvim eksperimentima mogu biti značajni za razvoj i unaprjeđenje pomorske industrije.

Ključne riječi: AISI 316L, korozija, aditivna proizvodnja, nehrđajući čelik, 3D printanje, pomorska industrija.

SUMMARY

This thesis consists of three main sections. The first section is an introduction to corrosion, in that part corrosion theory is covered and how it affects the economy, the basic division of corrosion is listed, and how corrosion has been studied throughout history. In the second section, the topic of additive manufacturing of stainless steel is touched upon. It is described how corrosion affects this type of material produced by 3D printed technology. The question was raised whether the material produced in this way could be competitive in the maritime industry with the same material produced by the traditional method. In the third section, an experiment was conducted where the mechanical characteristics of AISI 316 L stainless steel obtained in both ways were tested after the exposure to marine enviroment. These types of experiments can be significant for the development and improvement of the maritime industry.

Keywords: AISI 316L, corrosion, additive manufacturing, stainless steel, 3D printing, marine industry.

SADRŽAJ

S	SAŽETAKI
S	SUMMARYI
1	. UVOD
2	. EKONOMSKI ZNAČAJ KOROZIJE3
3	. BRZINA KOROZIJE4
4	. VRSTE KOROZIJE PREMA MEHANIZMU PROCESA5
	4.1. KEMIJSKA KOROZIJA
	4.2 ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA
5	. VRSTE KOROZIJE PREMA GEOMETRIJI KOROZIJSKOG
R	RAZARANJA7
	5.1. OPĆA KOROZIJA
	5.2 RUPIČASTA KOROZIJA
	5.3 KOROZIJA U PROCIJEPU
	5.4. GALVANSKA KOROZIJA10
	5.5 SELEKTIVNA KOROZIJA11
	5.6. INTERKRISTALNA KOROZIJA
	5.7 EROZIJSKA KOROZIJA 13
	5.8. NAPETOSNA KOROZIJA 14
6	5. KOROZIJA 3D PRINTANOG ČELIKA AISI 316L16
	6.1 OPĆENITO
	6.2 EKSPERIMENTALNE PROCEDURE
	6.2.1 Materijali i priprema uzoraka18
	6.2.2. Procjena korozije

6.2.3 Tomografija i karakterizacija	
6.2.4 Brzina korozije	23
6.2.5 Efekti poroznosti na koroziju	24
6.2.6. Mehanizmi korozije	25
7. EKSPERIMENTALNI DIO	27
7.1 PRIPREMA LIMOVA I ZAVARIVANJE	27
7.2. PRIPREMA UZORAKA I IZLAGANJE MORSKOJ OKOLINI	
7.3 MJERENJE MASE	
7.4. VLAČNO ISPITIVANJE AISI 316 L NEHRĐAJUĆEG ČELIKA	
8. ZAKLJUČAK	42
LITERATURA	43
POPIS TABLICA	
POPIS SLIKA	48

1. UVOD

Štetno i neželjeno trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem okoline naziva se **korozijom**. Najveća pažnja se pridodaje koroziji metala, ali osim metala mogu korodirati ostali materijali: staklo, keramika, beton i polimeri.

Koroziju materijala koji nisu metali je teško samostalno promatrati jer je taj postupak najčešće usklađen s drugim pojavama koje mogu biti razorne (mekšanje, bubrenje, drobljenje, truljenje, otvrdnjivanje). Degradacija ili razgradnja nemetala nastaje skupom tih pojava i korozijom [1,2].

Poznato je da je čovjek od davnina koristio alate od različitih materijala, te shvativši da se ti materijali troše, nastojao je produljiti njihovu upotrebljivost. U Egiptu se je 1500 god. pr. Kr. koristila boja koja je štitila podvodni dio broda, a za zaštitu oružja i oklopa se koristila i u srednjem vijeku. M.V. Lomonosov se 1756. godine bavio prvim znanstvenim pitanjima korozije. On je proučavao reakciju metala sa i bez prisutnosti zraka, promatrao promjene do kojih dolazi prilikom otapanja soli i metala te zapazio da se željezo ne otapa u koncentriranoj otopini nitratne kiseline. De La Rive je 1830. god. predložio "Osnovu teorije o mikročlancima", bitnu za objašnjenje funkcioniranja korozijeku tvrđivanjem kvantitativnih ponašanja pri elektrokemijskom otapanju i odvajanju tvari.

Za današnji razvitak znanosti o koroziji kao nezaobilazne discipline u tehničkom području zaslužan je tehnološki razvoj tijekom 19. i 20. stoljeća [3,4].

Koroziju se opisuje kao nenamjerno i nepoželjno trošenje dijelova materijala stoga što je korozija nepredvidljiv proces koji je posljedica potrebe povratka metala u spojeve koje se pronalaze u prirodnoj okolini (minerali i rude). Kako bi se prirodni spojevi ili rude mogli proizvesti u metal, trebaju se odraditi metalurški procesi u kojima se koristi unos energije. Stoga metalno stanje posjeduje visoku energiju. Metali prirodno teže reagirati s drugim tvarima kako bi prešli u stanja niže energije, što rezultira oslobađanjem energije. Pokretačka sila korozije je to smanjivanje slobodne energije [2].

Uzrok procesu ili štetnoj pojavi je pokretačka sila stoga je brzina oštećivanja proporcionalna pokretačkoj sili. Međutim pokretačkoj sili se opiru kemijski i fizikalni otpori kojima je brzina oštećivanja obrnuto proporcionalna. Iz toga je zaključeno da o vanjskim i unutarnjim čimbenicima ovisi veličina pokretačke sile i otpora.

Za vanjske su čimbenike mjerodavna obilježja okoline, a za unutrašnje čimbenike obilježja materijala. Jedni od najbitnijih unutrašnjih čimbenika oštećenja su veličina i oblik kristala, sastav materijala, prostorni raspored kristala, zaostala mehanička naprezanja, učestalost i vrsta kristalne rešetke, oblik predmeta te stanje površine u pogledu onečišćenja, površinski filmovi i hrapavost. U glavne vanjske čimbenike oštećenja spadaju temperatura, sastav medija, tlak i druga mehanička naprezanja, relativna brzina gibanja između medija i materijala, prisutnost čvrstih čestica u fluidu te dodir s drugim konstrukcijskim materijalima i stupanj turbulencije fluida.

Podjela vanjskih čimbenika korozije [3,5,6] :

- električni čimbenici,
- fizikalni čimbenici,
- kemijski čimbenici,
- biološki čimbenici.

U grupu **kemijskih čimbenika** ubrajaju se ravnoteža karbonata, otopljeni plinovi (SO₂, CO₂, H₂S, O₂), pH-vrijednost i sadržaj soli. Kisik u neutralnim, slabo kiselim i lužnatim otopinama djeluje kao depolarizator (oksidans) što znači da ako se u mediju nalazi veća količina kisika, onda nastaje i veća korozivnost tog medija. Nataloženi kalcijev karbonat (CaCO₃) može se koristiti kao izolator od daljnjeg širenja korozivnog djelovanja medija. Razumljivo je da ugljični čelici u kiselinama korodiraju, a u lužinama su postojani. Na veću provodljivost utječe salinitet elektrolita zbog koje se povećava prijenos toka mikrogalvanskih struja korozijskih članaka.

U grupu **fizikalnih čimbenika** spadaju tlak, temperatura, značajke medija kao su prisutnost zračnih mjehurića i brzina strujanja. S višom temperaturom viša je brzina svih kemijskih reakcija, a jedna od njih je i korozija. Strujanje velikim brzinama može stvoriti turbulenciju medija zbog koje može doći do udara medija u površinu stijenke i njenog trošenja, a kod medija koji stagnira može doći do razmnožavanja mikroorganizama i pojave mikrobiološke poticane korozije. Značajke medija kao šta su mikrobiološka potrošnja kisika, potrošnja ugljičnog dioksida i obraštanje spadaju u **biološke čimbenike.** Obraštanju je podložna većina metalnih dijelova uronjenih u vodu. Obraštanje pospješuje spora brzina strujanja uz oplatu broda i povećana temperatura okoline. Galvanske struje su **električni čimbenici** kojima se pridaje najveća važnost.

2. EKONOMSKI ZNAČAJ KOROZIJE

Korozija reducira uporabnu vrijednost i masu metala u obliku proizvoda poluproizvoda i sirovine. Smanjuje dugovječnost proizvoda, uzrokuje prekide u radu tj. zastoj, poskupljuje održavanje, smanjuje kvalitetu proizvoda i sl. Zbog korozije mnogo veće količine materijala mogu postati neupotrebljive od onih koje samo korodiraju, zato što korodirani element može biti jedan od glavnih dijelova te konstrukcije ili sklopa. Pri izradi konstrukcije troši se mnogo radnog vremena i energije što znači da se manje gubi od korozije sirovog materijala nego od korozije obrađenog materijala metalne konstrukcije koji je prerađen. Unatoč činjenici da su svi materijali u pojedinim okolnostima skloni koroziji koja izaziva gubitke, znatni gubitci koji nastaju u privredi teško se realno određuju. Najčešći načini procjene korozije pretežno uzimaju izravne gubitke, a to mogu biti zamjena korodirane opreme i troškovi popravka, apliciranje prevlaka i primjena drugih zaštitnih mjera, izdaci za primjenu legura koje su skuplje i postojanije od ugljičnog čelika. U nekim slučajevima poput smanjene efikasnosti, nesreća, gubitka proizvoda, zastoja u proizvodnji, onečišćivanja okoline dolazi do toga da neizravni gubici mogu biti značajno veći [5].1954. godine u Republici Hrvatskoj provedena je prva procjena štete od korozije koja je izvršena od strane Saveza inženjera i tehničara za zaštitu materijala. Štetu je ocjenjena na osnovi razlike realne amortizacijske stope od 3% te amortizacijskom stopom koja se mogla dobiti efikasnom zaštitom konstrukcija, a ona je iznosila 1,1%. Kao koeficijent štete od korozije uzeta je dobivena razlika od 1,9% [1].

U svijetu imamo različite institute koje se bave pitanjima korozije i njenih gubitaka. Svaka država ima svoje statistike i rezultate tih istraživanja. Švedski Institut za koroziju je utvrdio da je 44% ukupno proizvedenog željeza propalo kroz 33 godine korištenja. Jedan od zanimljivih podataka da je SAD 1975. godine potrošio 40% proizvedenog željeza za zamjenu korodiranih dijelova. U britanskoj industriji 1971. godine procjena od gubitaka je iznosila oko 3,5% BDP-a, što bi iznosilo oko 1,365 milijardi GBP [2,5,7].

Najnoviji izvještaji Svjetske korozijske organizacije (engl. World Corrosion Organization, WCO) ukazuju na to da troškovi zbog korozije i dalje nisu pod kontrolom. Ukupni troškovi u svijetu za 2006. godinu iznosili su 2200 milijardi USD-a, a u 2011. godinu su procijenjeni na 3300 milijardi USD [8].

3. BRZINA KOROZIJE

Brzina korozije je mjera za to koliko brzo materijal korodira ili izgubi na masi radi kemijske reakcije s okolinom. Ona ovisi o različitim čimbenicima koji mogu biti vrsta materijala, svojstva okoline koja ga okružuje, fizikalni uvjeti i korozijski produkti. Najraširenija kvantitativna metoda za praćenje težinskog stanja je mjerenje promjene mase materijala tijekom izlaganja korozivnom okolišu. Na temelju promjene mase može se izračunati brzina korozije. Formula za prosječnu **brzinu korozije** glasi [1]:

$$\bar{v} = \frac{|\Delta m|}{S \cdot t} \quad \left[\frac{g}{m^2 \cdot d}\right] \tag{1}$$

gdje je:

 $|\Delta m|$ - promjena mase konstrukcijskog materijala,

S - veličina površine koja se troši,

t - vrijeme izlaganja agresivnoj okolini.

Češće se umjesto brzine korozije primjenjuje **brzina prodiranja korozije** a ona je jednaka [1]:

$$\bar{\nu}_p = \frac{\bar{h}}{t} = \frac{|\Delta V|}{S \cdot t} = \frac{|\Delta m|}{\rho \cdot S \cdot t} = \frac{\bar{\nu}}{\rho} \quad \left[\frac{mm}{god}\right] \tag{2}$$

gdje je:

 \overline{h} - dubina prodiranja,

 ΔV - promjena volumena konstrukcijskog materijala,

 ρ - gustoća materijala.

U slučaju lokalne korozije gubitak mase nije mjerodavan budući se radi o maloj količini, a konstrukcija svejedno može postati neuporabljiva. Lokalna korozija u nekim situacijama može biti jako opasna, udubine mogu biti male, ali zato može prodrijeti duboko u materijal te mogu prouzročiti opasna oštećenja strukture. Kod takvih situacija određuje se omjer prodiranja korozije u materijal na korozijskom žarištu koje je najjače [1].

4. VRSTE KOROZIJE PREMA MEHANIZMU PROCESA

Nastanak korozije se može kategorizirati prema mediju u kojem se nalazi, mehanizmu procesa, geometriji korozijskog razaranja i vrsti postrojenja. Glavna podjela je prema mediju u kojem se nalazi i mehanizmu procesa [1,5].

4.1. KEMIJSKA KOROZIJA

Korozija koja se događa u medijima koji ne provode električnu struju tj. u neelektrolitima naziva se **kemijska korozija**. Kemijska korozija se odnosi na postupno uništavanje metalne površine uslijed reakcije površine sa tvarima u vanjskom okruženju. Često ju karakterizira oksidacija metala s kiselinom kako bi se formirali oksidi. Organske tvari i vrući plinovi su najznačajniji neelektroliti koji uzrokuju kemijsku koroziju. Kemijska korozija započinje na mjestu gdje je određeni metal pod stanjem naprezanja ili izoliran od cirkulacije zraka. To potakne metalne ione da se otope u okruženju s filmom vlage, što u krajnjem slučaju ubrzava reakciju između metalnih iona i vode. Ovom reakcijom nastaju hidroksidi i slobodni ioni, što dovodi do korozije.

Kod obrade metala (zavarivanje, kaljenje, kovanje, valjanje) pri visokim temperaturama pojavljuje se kemijska korozija uslijed vrućih plinova koji se mogu pojaviti u raznim industrijskim pećima, kotlovskim postrojenjima itd. Organske tekućine mogu prouzročiti kemijsku koroziju samo na način ako su bezvodne, jer bi inače bila riječ o elektrokemijskoj koroziji. U tehničkoj praksi ima različitih bezvodnih tekućina, a jedne od bitnih su nafta i njezini derivati te razni razrjeđivači i odmašćivači na bazi ugljikovodika [1,9].

Sklonost spojeva ili sklonost dvaju ili više elemenata da međusobno kemijski reagiraju naziva se kemijska pokretačka sila ili **kemijski afinitet**. Kemijska pokretačka sila mijenja se zavisno o: vrsti tvari, temperaturi, agresivnosti tvari iz okoline i koncentraciji tvari koje međusobno reagiraju. Iz toga se zaključuje da je promjenjiva veličina, pokretna sila kemijske korozije [1,5,6].

4.2 ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA

Vrsta korozije koja se pojavljuje na metalima koji se nalaze u električnim provodljivim sredinama naziva **elektrokemijska korozija**. Ona može nastati u sredinama kao što su vodene otopine kiselina i lužina, tehničkoj i prirodnoj vodi, soli, vlažnoj atmosferi, vlažnom tlu i drugim tvarima. Uzrok elektrokemijske korozije je afinitet, on se manifestira kao razlika potencijala između dva metalna dijela tj. kao električni napon, između dva područja na metalnoj površini ili između elektrolita i metala. Elektrokemijska korozija je redoks reakcija u kojoj metal podložen elektrolitu djeluje kao donor elektrona, dok neka druga tvar ili grupa tvari djeluje kao primaoc elektrona (poznat kao depolarizator). Proces se sastoji od paralelnih reakcija oksidacije i redukcije [2,9].

5. VRSTE KOROZIJE PREMA GEOMETRIJI KOROZIJSKOG RAZARANJA

Korozija se može podijeliti prema raznim kriterijima, a jedan od kriterija je podjela prema geometriji korozijskog razaranja. Ova klasifikacija obuhvaća sljedeće vrste korozije [10]:

- 1. opća korozija,
- 2. rupičasta korozija,
- 3. korozija u procijepu,
- 4. galvanska korozija,
- 5. selektivna korozija,
- 6. interkristalna korozija,
- 7. erozijska korozija,
- 8. napetosna korozija.

5.1. OPĆA KOROZIJA

Opća korozija je tip korozije koji se odvija približno jednakom brzinom na površini cijelog metala koji je podvrgnut uvjetima koji izazivaju koroziju. Kao rezultat tog procesa korozije nastaje površina koja može imati područja u kojima postoji manja ili veća penetracija. U takvim situacijama, par malih penetracija može dovesti do maksimalne penetracije. Kao rezultat toga korodirane površine imaju mrljasti izgled. To je najčešći i najrasprostranjeniji oblik korozije, u većini slučajeva i najmanje opasan. Za odabir konstruktivnih materijala u industriji i drugdje kao mjerodavna veličina pri projektiranju u većini slučajeva se koristi brzina opće korozije i izražava se u mm/god. kao tipična dubina godišnjeg penetriranja korozije u materijal. Opća ravnomjerna korozija nije toliko opasna zato što se može lako predvidjeti i pratiti. Neravnomjerna opća korozija je neusporedivo opasnija zato što kod nje prosječna dubina penetriranja u materijal ne daje prikaz stvarnog stanja postojanosti konstrukcije [10,11].



Slika 1. Opća korozija čeličnog lanca Izvor: <u>https://steelfabservices.com.au/uniform-attack-corrosion/</u>

5.2 RUPIČASTA KOROZIJA

Rupičasta korozija (engl. pitting) je vrsta korozije koja se pojavljuje u materijalima koji imaju zaštitni film. Takva vrsta korozije izaziva napad s lokaliziranim rupama ili jamicama (engl. pit) na površini materijala. Napad može vrlo brzo prodrijeti u materijal, dok neki dijelovi metala ostaju slobodni od korozije. Stoga je rupičasta korozija oblik korozije koji napada samo pojedine dijelove izložene površine metala. Pojava rupičaste korozije se može prvenstveno primijetiti u vođenim otopinama s kloridnim ionima koji djeluju tako da razaraju pasivni film. U trenutku kada pojavi jamica, unutar oštećenog dijela dođe do još većeg nagomilavanja metalnih kationa i klorida, a smanjuje se udio otopljenog kisika tj. katiodnih reaktanata. Kloridni medij koji je nastao je veoma agresivan i on onemogućava ponovno formiranje pasivnog filma i pospješuje daljnje širenje jamice. Čest je slučaj da rupičasta korozija nastane na nehrđajućim čelicima prilikom zavarivanja zbog prevelikog unosa topline kojim se stvara novi film koji je ustvari oksidni sloj. Na tom dijelu osim što nema više zaštitnog filma nastaju i nečistoće i drugi čimbenici koji pridonose formiranju rupičaste korozije. Osim nehrđajućih čelika, rupičasta korozija se može je pojaviti na materijalima kao što su krom, aluminij, kobalt, bakar, pasivno željezo te na drugim srodnim legurama [1,10].



Slika 2. Shematski prikaz rupičaste korozije nehrđajućeg čelika F 304 Izvor: <u>https://link.springer.com/article/10.1007/s40735-019-0283-z</u>

5.3 KOROZIJA U PROCIJEPU

Korozijska pojava koja se pojavljuje u procijepima konstrukcijske izvedbe materijala istih korozijskih potencijala ili u površinskim pukotinama definira se kao korozija u procijepu. U tim procijepima i pukotinama dolazi do nagomilavanja nečistoća i nakupljanja vode, kiselost otopine se povećava, koncentracija agresivnih čimbenika se povećava i pH vrijednost se smanjuje. U vanjskom području procijepa nastaje katodna reakcija, dok unutarnji dio područja postaje anodno područje. Ovaj tip korozije isto može nastati radi neravnomjerne raspodjele kisika, pri tome se katode smještaju na područjima veće pristupačnosti, a anode na područjima manje pristupačnosti. Tako nastali korozijski članci zovu se članci diferencijalne aeracije. Metalna ploha u procjepu djeluje kao anoda zato što kisik teško ulazi u njega. Radi toga navoji matica i vijaka često intenzivno korodiraju. Tehnologija izrade konstrukcije i konstrukcijsko oblikovanje osobito su povezani sa pojavom ovog oblika korozije [12].



Slika 3. Shematski prikaz korozije u procijepu Izvor: <u>https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/crevice-corrosion</u>

5.4. GALVANSKA KOROZIJA

Galvanska korozija se odnosi na vrstu korozije kod koje su dva ili više različitih metala u električnom kontaktu u elektrolitu. U tom slučaju nastupa korozija na onom metalu koji ima manji električni potencijal. Kako bi se galvanska korozija mogla pojaviti, moraju biti prisutna tri uvjeta: prisutnost elektrokemijskih različitih metala, metali moraju biti u električnom kontaktu i trebaju biti izloženi elektrolitu. Između ostalog ovakav tip korozije se još naziva i bimetalna korozija. Kada se povežu dva različita metala koji imaju različiti potencijal u elektrolitu to dovodi do formiranja galvanskog članka u kojem je anoda metal koji je elektronegativniji, a katoda metal koji elektropozitivniji. Tok električne struje od anode prema katodi i oksidacija anode nastaju zbog razlike potencijala. Primjerice, ugljični čelik ima viši standardni električni potencijal ionizacije od aluminija što bi značilo da će se korozija pojaviti na aluminijskoj strani radi toga šta je aluminij po svojoj strukturi metal koji je manje plemenit od ugljičnog čelika. Kao anoda i katoda mogu se ponašati svi metali, a to zavisi o njihovim elektrodnim potencijalima u usporedbi jednog prema drugom prema galvanskom nizu. Galvanski niz je naziv za raspored legura ili metala po njihovom elektrodnom potencijalu izmjerenome u posebnom mediju u odnosu prema određenoj referentnoj elektrodi. Galvanski niz ne ukazuje na podatke za brzinu korozijske reakcije, ali zato ukazuje na tendenciju galvanske korozije. Obično se koristi kao smjernica za izbor materijala zato što prikazuje uvjete morske vode [1,10,13,14].



Izvor: https://galvanizeit.org/design-and-fabrication/design-considerations/dissimilar-metals-in-contact

5.5 SELEKTIVNA KOROZIJA

Selektivna korozija (engl. leaching) se može zapaziti u legurama kojima je jedan dio ili nečistoća slabije plemenita od ostalih dijelova materijala. Tipično je da ona napada samo jednu fazu ili komponentu višekomponentnog materijala. Mehanizam ove korozije uključuje odstranjivanje manje plemenitog elementa iz materijala. Porozni materijal s vrlo niskom čvrstoćom i duktilnošću rezultat je djelovanja selektivne korozije. Ovo je dosta opasna vrsta korozije zato što dimenzije ne ukazuju koliko je materijal oštećen pa stoga može dovesti do iznenadne havarije. Selektivna korozija se rijetko može zapaziti na nehrđajućim čelicima, ali do pojave može doći ako postoji znatna razlika u rezistenciji na koroziju, primjerice radi austenitne faze i feritne faze u važnim elementima legure odgovornim za otpornost na koroziju. U slučaju da su otpornosti materijala uravnotežene on je otporan na koroziju. Primjer selektivne korozije je grafitizacija koja se događa u sivom lijevu gdje željezo selektivno korodira i za sobom ostavlja grafitnu mrežu [1,3,15,10].



Slika 5. Selektivna korozija cjevovoda Izvor: https://link.springer.com/article/10.1007/s11668-020-01097-0

5.6. INTERKRISTALNA KOROZIJA

Jedan od naročito opasnih oblika korozije koji napada površinske slojeve kristalita ili zrna i penetrira dužem granica zrna kroz metalne elemente. Posljedica toga je uništenje metalnih predmeta duž granica zrna. Intekristalna korozija nastaje kada se krom karbid nataloži na granicama zrna. Takva pojava nastaje kada se nikal austenitni nehrđajući čelici zavaruju u prisutnosti različitih korozivnih medija što rezultira improviziranim kromom u okolnom području i padom učinka pasivizacije. Austenitni i feritni nehrđajući čelici izrazito su podložni ovoj vrsti korozije, a u većini slučajeva zahvaća legure na bazi nikla i aluminija i nehrđajuće čelike [1,10,11].



Slika 6. Shematski prikaz mehanizma nastajanja interkristalne korozije Izvor: www.fsb.hr/korozija

5.7 EROZIJSKA KOROZIJA

Kombinirani učinak fizikalnog (erozije) i kemijskog (korozije) oštećivanja materijala naziva se erozijska korozija. Erozija je vrsta procesa trošenja materijala koji je mehanički potpomognut. Radi mehaničkog međudjelovanja medija i površine ovakav se proces definira kao postepen gubitak materijala s površine konstrukcije. Erozijska korozija nastaje djelovanjem u korozivnom mediju. Ovakav tip korozije se učestalo javlja u sustavima prijenosa tekućina (ejevovodi, pumpe itd.) radi djelovanja korozivnog medija. U takvim situacijama jako brzo može doći do oštećenja bez obzira ako je korozivnost medija iznimno niska. S površine materijala erozijom se miču zaštitni slojevi u obliku dimenzijskih stabilnih produkata. Posljedica toga je sprečavanje njihovog zaštitnog djelovanja te materijal koji je bio zaštićen postane izložen korozivnom djelovanju medija. Istovremeno, korozijskim djelovanjem povisuje se hrapavost površine, a metal koji je bio tvrd i kompaktan postaje rahao i mekan korozijski produkt, to znatno pospješuje eroziju. Metali poput ugljičnog čelika su skloni erozijskoj koroziji zato šta oni stvaraju poprilično debele slojeve zaštitnih korozijskih produkata, a manje skloniji metali ovoj vrsti korozije su titan i nehrđajući čelik radi sloja oksida koji je tanji i puno bolje prianja na površinu [16,17].



Slika 7. Uzorci erozijske korozije Izvor: <u>https://www.researchgate.net/figure/Results-of-corrosion-testing-in-H2SO4-concentration-70-temperature-100C_fig24_280972469</u>

5.8. NAPETOSNA KOROZIJA

Ovakva vrsta korozije nastaje zbog djelovanja vlačnih naprezanja na konstrukcijski materijal i agresivnog okruženja u kojemu se materijal nalazi. Stoga je napetosna korozija (engl. stress corrosion) poznata kao korozijsko pucanje uslijed naprezanja. Ovakva naprezanja se učestalo mogu javiti prilikom zavarivanja ili tokom hladne deformacije, ali u nekim okolnostima mogu biti vanjska nametnuta naprezanja, poput konstrukcija spuštenih stropova ili ovjesnih elemenata visećih mostova. Pukotine se šire transkristalno ili interkristalno, a napredovanje je okomitona pravac vlačnog opterećenja.

Za nastanak napetosne korozije istovremeno moraju biti zadovoljena tri uvjeta:

- naprezanje,
- agresivni medij,
- sklonost materijala napetosnoj koroziji.

Napetosna korozija se može pojaviti na raznim materijalima i njihovim legurama, a u većini se slučajeva veže za austenitne i martenitne nehrđajuće čelike. Osim metala, ovakva vrsta korozije javlja se još kod stakla keramike i polimera. Ovakva vrsta korozije na nehrđajućim čelicima pretežito nastaje u elektrolitima koji imaju visoku pH vrijednost ($C1^{-i} OH^{-}$) ili u H₂Su. Za ovakav korozivni proces jako važna stavka je i utjecaj temperature. Kod temperatura koje su ispod 55 °C ovakav oblik korozije rijetko se pojavljuje. Lom koji je transkristalni najčešće se javlja kod temperatura koje su veće od 80 °C, a interkristalni lom je češći slučaj za niže temperature. Sulfidna napetosna korozija je veoma opasna, a nastaje u kontaktu sumporovodika i vlačno napregnute konstrukcije od ugljičnih i niskolegiranih čelika u rafinerijama i drugim sličnim postrojenjima. Kod ovakvog tipa korozije, korozijski proces je teško uočljiv pri čemu dolazi do velikog umanjivanja čvrstoće i duktilnosti materijala te pucanja konstrukcije [18].



Slika 8. Pucanje uslijed napetosne korozije u nehrđajućem čeliku i polietilenu. Izvor: <u>https://www.researchgate.net/figure/Stress-corrosion-cracking-in-stainless-steel-top-and-in-polyethylene_fig4_241792631</u>

6. KOROZIJA 3D PRINTANOG ČELIKA AISI 316L

6.1 OPĆENITO

Zbog brze izrade prototipova aditivna proizvodnja je postala središnji fokus u mnogim industrijama. Po izradi takvih prototipova postavlja se i pitanje dali se ona može pretvoriti u brzu serijsku proizvodnju. Naime, da bi takav način proizvodnje mogao zadovoljiti uvjet masivne proizvodnje, karakteristike materijala moraju barem odgovarati karakteristikama tradicionalno proizvedenih materijala [19,20,21]. Zbog svoje svestranosti, jedan od načina aditivne proizvodnje koji se učestalo koristi je selektivno lasersko taljenje (engl. selective laser melting, SLM). [22,23,24]. Selektivno lasersko taljenje je proces u kojem se uz pomoć visokoenergetske laserske zrake stvaraju metalne strukture stapanjem tankog sloja metalnih čestica na površini metala, tvoreći određenu strukturu sloj po sloj [24].



Slika 9. Shema SLM metoda i uzorci napravljeni istom metodom Izvor: <u>https://www.researchgate.net/figure/Selective-Laser-Melting-SLM-a-technology-principle-b-process-during-operation-and_fig1_317369520</u>

Trenutno, dijelovi proizvedeni selektivnim laserskim taljenjem imaju određena odstupanja od tradicionalno proizvedenih dijelova napravljenih od iste vrste materijala [23,25]. Općenito je poznato da SLM printeri proizvode dijelove koji imaju veću poroznost i manju gustoću u usporedbi sa tradicionalnim proizvedenim metalima [26]. Ispostavilo se da na koroziju i poroznost djelomično utječu parametri SLM printera. Također je ustanovljen

negativan utjecaj poroznosti na koroziju kod nekih legura i metala, uključujući i nehrđajući čelik AISI 316L [27,28]. Porozna područja mogu biti bogata ili osiromašena elementima koji izravno okružuju pore, uzrokujući da ta područja budu osjetljiva na koroziju [27].

Strukture koje su dendrinske obično se uočavaju u aditivnim proizvedenim legurama zbog brzog skrućivanja i intenzivnog toplinskog gradijenta [29,30]. Poradi toga na mjestima gdje dolazi do segregacije elementa smanjuje se otpornost na koroziju. Formirane dendritske strukture omogućuju pogodno okruženje za nastanak unutarnje rupičaste korozije, a to je i prikazano u ovom istraživanju. Optimizacija parametra printera za otpornost na koroziju iznimno je važna za proizvodnju dijelova koji su proizvedeni tim načinom kako bi se oni mogli podjednako uspoređivati sa dijelovima koji su tradicionalno proizvedeni. U istraživanju koje su proveli Renner, Chen, Li, Ma, Parkinson i Liang, proučavani su mehanizmi korozije kroz analizu morfologije i tomografiju uzoraka aditivnog proizvedenog nehrđajućeg čelika. Oni su pokazali da učinci korozije ovise o parametrima tiska i da su različiti od tradicionalno proizvedenih nehrđajućih čelika 316L [44]. Zbog svoje vrhunske otpornosti na koroziju nehrđajući čelik 316L je idealan materijal za ispitivanje te su zbog toga navedeni autori u svom istraživanju stavili veliki fokus na ovu vrstu materijala. Nehrđajući čelik 316 kao takav materijal ima raznu primjenu, a neke od njih su u rafinerijama, ortopedskim primjenama, primjena za endovaskularni stent, zrakoplovna i pomorska industrija, itd. [31,32,33,34,35,36]. Nehrđajući čelik 316L proizveden aditivnom proizvodnjom drugačiji je od tradicionalno proizvedenog istog materijala na način da ima nepravilnu mikrostrukturu i anizotropnu morfologiju zrna [37,38]. Kod ovakve vrste čelika aditivna proizvodnja može stvoriti senzibilizaciju, zbog koje može nastati kontinuirana korozija duž granica zrna [39]. Anizotropna morfologija zrna također može uzrokovati lom uslijed korozije u smjeru izrade. Doduše, mehanizmi korozije aditivno proizvedenog nehrđajućeg čelika 316L i korozija u okolišu sličnom morskom nisu još dovoljno istražene te je zato cilj istraživanja autora Renner, Chen, Li, Ma, Parkinson i Liang, daljnje razumijevanje mehanizama korozije aditivno proizvedenih nehrđajućih čelika [38, 44].

Inovativni nerazarajući pristup proučavanju poroznosti je korištenjem mikro rendgenske računalne tomografije (engl. computer tomography, CT, μ -XCT). Uz pomoć ovog alata lako se proučavaju posljedice korozije, pogotovo na uzorcima koji su porozni, poput onih iz aditivne proizvodnje. U navedenom istraživanju je po prvi put primjenjen μ -XCT za ispitivanje utjecaja korozije na poroznost i anizotropno korozijsko ponašanje aditivno proizvedenog nehrđajućeg čelika [40,41,42,43].

6.2 EKSPERIMENTALNE PROCEDURE

Na aditivno proizvedenom nehrđajućem čeliku provedeno je nekoliko eksperimenta kako bi se analizirali učinci korozije. U ovom će dijelu biti opisani materijali, priprema uzoraka, procjena korozije, karakterizacija i tomografija uzoraka ispitanih u istraživanju koje su proveli autori Renner, Chen, Li, Ma, Parkinson i Liang [44].

6.2.1 Materijali i priprema uzoraka

Tiskani uzorci izrađeni su poznatim postupcima. Komercijalni SLM stroj (AM 400, Renishaw, UK) s laserskim snopom valne duljine od 1,070-nm rabljen je za izradu svih uzoraka korištenih u istraživanju autora Renner, Chen, Li, Ma, Parkinson i Liang. Ti uzorci su izrađeni od nehrđajućeg čelika 316L. Prah nehrđajućeg čelika je sastavljen od sfernih čestica promjera 15-45 μm. U tablici 1. je prikazan kemijski sastav praha. Uzorci su printani u dimenzijama 10 x 10 x 3 mm u zaštitnoj atmosferi argona s rezidualnim sadržajem kisika <0,2 %. Dizajn izgleda uzorka, parametri obrade i strategija skeniranja izvedena je putem softvera QuantAM. Debljina sloja je 50 µm, a korištena je vijugava strategija skeniranja sa razmakom između linija od 110 um. Uzorci su printani s dva skupa procesnih parametara obrade: "upskin" je korišten za gornji sloj, dok je "volume" korišten za sve ostale slojeve. Za "upskin" su korištene razine snage lasera od 80, 120, 160, 200 i 240 W s razmakom točaka od 50 µm i vremenom ekspozicije od 100 µs. Odgovarajuće snage za volumen bile su 100, 150, 200, 250 i 300 W s razmakom od točke 60 µm i vremenom izloženosti od od 80 µs. Ovi parametri iznose 50, 75, 100, 125 odnosno 150% preporučene razine snage koju je osigurao proizvođač. Brzina laserskog skeniranja iznosila je 750 mm/s. Tablica 2. uparuje parametre obrade s povezanim nazivima uzoraka. Više vrsta uzoraka različitog tipa je napravljeno za svaki tip eksperimenta. Radi prepoznavanja, svaki je uzorak označen svojim slovom koje je dodijeljeno u Tablici 2. Žičana električna obrada pražnjenjem sa širinom reza od približno 0,8 mm korištena je za uklanjanje uzoraka s ploče za izradu [44].

Tablica 1. Sastav praha od nehrđajućeg čelika 316L

Element	Mase, %
Željezo:	Ostatak
Krom:	16,00–18,00
Nikal:	10,00–14,00
Molibden:	2,00–3,00
Mangan:	≤2,00
Silikon:	≤1,00
Dušik:	≤0,10
Kisik:	≤0,10
Fosfor:	≤0,045
Ugljik:	≤0,03
Sumpor:	≤0,03

Izvor: Pripremio student prema : Corrosive Behavior of 3D-Printed 316L Stainless Steel, Materials

Performance and Characterization, 10, no. 1 pp. 74-86, online:

https://doi.org/10.1520/MPC20200082

Tablica 2. Procesni parametri uzoraka

Uzorci	Obrada volumena, W	Obrada gornjeg sloja, W
Α	100	80
В	150	120
С	200	160
D	250	200
Е	300	240

Izvor: Pripremio student prema: Corrosive Behavior of 3D-Printed 316L Stainless Steel,

Materials Performance and Characterization, 10, no. 1 pp. 74-86, online:

https://doi.org/10.1520/MPC20200082

6.2.2. Procjena korozije

Kada su uzorci proizvedeni, na njima su napravljena dva neovisna eksperimenta. Uzorci su stavljeni u kućnu modificiranu komoru za raspršivanje soli, po dva iz svake vrste. Funkcija ovakve komore je da služi kao sustav za ubrzano ispitivanje korozije upotrebom slane magle s 3,5 % natrijevog klorida (NaCl), temperaturno područje koje se koristilo pod atmosferskim tlakom bilo je između 35°C i 40°C. U ovom ispitivanju po jedan uzorak od svake vrste je bio podvrgnut utjecaju slane magle u trajanju od 2 dana, a druga dva po 20 dana.

Za izučavanje korozivnog ponašanja uzoraka od nehrđajućeg čelika, obavljena su potenciodinamička polarizacijska ispitivanja elektrokemijskim eksperimentima na jednom uzorku svake vrste. Za snimanje podataka tijekom elektrokemijskih eksperimenata korišten je Gamry Reference 600 hardver, a za analizu snimljenih podataka korišten je softver Gamry Echem Analyst koji osim za analizu, još služi i za crtanje potenciodinamičkih krivulja. Uzorci su potopljeni u posudu s 3,5 % otopinom NaCl. U eksperimentalnoj postavci radna elektroda bio je ispitivani uzorak aditivnog proizvedenog nehrđajućeg čelika s protuelektrodom od platine i srebro-srebrnokloridnom referentnom elektrodom. Potencijal u odnosu na elektrokemijski (Eoc) kretao se od 0,5 do 1,5 V s brzinom skeniranja od 1 mV/s, periodom uzorkovanja od 1 s i sa vremenom kondicioniranja od 15 s. Pomoću potenciodinamičkih krivulja izračunati su i analizirani potencijal i brzina korozije [44].

6.2.3 Tomografija i karakterizacija

Površinske morfologije i mikrostrukture svih uzoraka analizirane su s Tescon VEGA2 skenirajući elektronskim mikroskopom (SEM). Taj mikroskop je koristio detektor sekundarnih elektrona za stvaranje slike visoke rezolucije za proučavanje topografskih karakteristika uzoraka od nehrđajućeg čelika prije i poslije korozije. Pomoću μ-XCT skeniranja karakterizirane su pod površinske strukture [44].



;

Slika 10. Potenciodinamičke krivulje za pet različitih vrsta uzoraka Izvor: <u>https://doi.org/10.1520/MPC20200082</u>

Tablica 3. Numerički rezultati d	lobiveni Tafelovom	prilagodbom	potenciokinetičkih
	krivulja		

Value	Α	В	С	D	E
icorr,	1.28	2.15 × 10-2	1.355×10^{-2}	4.79×10^{-2}	3.38
μA/cm2					
Ecorr, V	-1.52×10^{-1}	-2.93×10^{-2}	-2.06×10^{-1}	-1.32×10^{-1}	-1.31×10^{-1}
β a,	0.330	0.136	0.120	0.0895	0.0371
V/decade					
βc, V/decade	0.209	0.148	0.0262	0.133	0.180
Chi squared	11.16	16.41	6.643	8.841	10.08

Izvor: Pripremio student prema članku: Corrosive Behavior of 3D-Printed 316L Stainless Steel,

Materials Performance and Characterization, 10, no. 1 pp. 74-86, online:

https://doi.org/10.1520/MPC20200082



Slika 11. Tomografske 3-D slike koje prikazuju poroznost različitih uzoraka. (Lijevi stupac uzorci prikupljeni nakon 2 dana korozije u komora za raspršivanje soli, desni nakon 20 dana) Izvor: <u>https://doi.org/10.1520/MPC20200082</u> Eksperimenti tomografije provedeni su na naprednom izvoru svjetlosti (ALS) u Nacionalnom laboratoriju Lawrence Berkeley na uzorcima koji su stavljeni u komoru za raspršivanje soli i na uzorcima C, D i E iz elektrokemijskih ispitivanja. Trodimenzionalne slike uzoraka izrađene su μ-XCT metodom. Ova je karakterizacija izvedena u Beamline 8.3.2 synchrotron μ-XCT pogonu u ALS-u. Mod bijele svijetlosti se koristio kod sve obrade slika. S LuAG:Ce scintilatorom izvedene su projekcije rendgenskih slika, a koristila se i Nikon mikroskopska leća s približno ×20 povećanja i PCO rubnim znanstvenim komplementarnim metalno-oksidnim-poluvodičkim detektorom. Prikupljeni podaci sastojali su se više od 1000 nizova dvodimenzionalne (2D) slike po uzorku. Za pretvaranje piksela u svakom 2D skenu u binarne vrijednosti (0 za prazninu, 1 za čvrstu tvar) korištena je metoda trokuta. Kako bi se stvorila konačna 3D tomografska slika, moralo se spojiti sken za svaki uzorak. Trodimenzionalna rekonstrukcija tomografske slike je provedena korištenjem Xi-CAM [48] s dodatkom za tomografiju [49]. Korištenjem ove metode slike pokazuju kako je konstruirana poroznost u različitim uzorcima. Svaka trodimenzionalna slika ima dimenzije od približno 175 x 175 µm baze s 300 µm visine [44].

6.2.4 Brzina korozije

Potenciodinamičke krivulje iscrtane su upotrebom parametara navedenih u eksperimentalnim postupcima za sve vrste uzoraka kako bi se analiziralo kako svaki uzorak reagira na elektrokemijsko ispitivanje. Na slici 10. prikazane su potenciodinamičke krivulje. One otkrivaju kako se metastabilna rupičasta korozija pojavljuje na svim uzorcima. Horizontalni šiljci poviše potencijala korozije svakog uzorka ukazuju da su uzorci podvrgnuti metastabilnom pitingu, koji se pojavljuje u ovoj vrsti legure [50]. Zanimljivo je kako potenciodinamičke krivulje uzoraka A i B imaju puno malih horizontalnih šiljaka (iako su šiljci uzorka B manji nego kod uzorka A), dok potenciodinamičke krivulje uzoraka C, D i E imaju manju količinu šiljaka, ali su zato veći. Ovo je u korelaciji s morfologijom površine različitih tipova uzoraka, pri čemu uzorci A i B imaju mnoge male površinske jame, dok uzorci C, D i E imaju manju količinu površinskih jama, ali su zato te površinske jame veće. Na osnovu podataka iz Tablice 3, parametri volumena od 200 W i "upskin-a" od 160 W proizvode optimalnu otpornost na koroziju zbog niske stope korozije uzoraka [44].

6.2.5 Efekti poroznosti na koroziju

Postavkama µ-XCT generirana je 3D slika uzoraka nakon dva i dvadeset dana korozije. Poroznost i morfologija uzoraka od korozije koja je nastala u komori sa raspršivanjem soli, istraživani su putem ovih 3D slika prikazanih na slici broj 11. Veličine gornje i donje površine iznose približno 175x175 µm. Na svakoj slici svjetliji (srebrni) dijelovi predstavljaju pore i jamice u odgovarajućem uzorku, s gornjom i donjom srebrnom površinom predstavljajući stvarnu gornju i donju površinu stvarnog uzorka. Ispodpovršinske šupljine koje nastaju tijekom tiskanja su pore, dok ispodpovršinske jamice nastaju kao rezultat korozije. Teško je razlikovati pore i jamice, ali uvećana veličina i broj ovih šupljina koje se kreću od stupca jedan do stupca dva na slici 11. koja prikazuje značajan rast jamice ispod površine. Tablica 4. navodi vrijednosti poroznosti dobivene pomoću izračunavanje praga gustoće i ona služi kako bi se kvantificirale promjene ukupnog volumena uzrokovane poroznošću. Može se primijetiti da veliko povećanje poroznosti uzrokuje korozija na uzorcima A i B, a manje povećanje na uzorcima C, D i E. Isto tako može se primijetiti da se između dva mjerenja poroznosti, poroznost skoro približno udvostručila (između 2 i 20 dana). Iz čega se vidi da korozija u kratkom vremenu može ozbiljno utjecati ispod površine tih uzoraka. Ako je dio ili komponenta izrađena napravljena od 316L nehrđajućeg čelika i bila korištena u industriji u korozivnom okruženju, komponenta lako može postati visoko porozna i brzo bi se smanjila njena čvrstoća, što bi uzrokovalo kvar dijela ili komponente.

Poroznost	А	В	С	D	Е
Poslije 2 dana, %	7.61	1.71	0.0216	0.0282	0.0167
Poslije 20 dana, %	14.0	2.17	0.0937	0.0544	0.0287
..	_	-			

Tablica 4. Poroznost pet tipova uzoraka nakon 2 i 20 dana korozije

Izvor: Pripremio student prema članku: *Corrosive Behavior of 3D–Printed 316L Stainless Steel,* Materials Performance and Characterization, 10, no. 1 pp. 74–86, online: <u>https://doi.org/10.1520/MPC20200082</u>



Slika 12. SEM slika uzorka A,(A) prije i (B) poslije korozije (uvećanje x300) Izvor: <u>https://doi.org/10.1520/MPC20200082</u>

Kako se vidi na slici broj 12. nestopljen prah na uzorku A je ostao na uglavnom na granicama slojeva (A), koji se lako uklanja tijekom korozije, to se vidi u (B) dijelu. Strelice na svakoj slici pokazuju smjer printa [44].

6.2.6. Mehanizmi korozije

U ovom se dijelu diskutira o principima koja stoje iza rezultata opisanih u dijelu "Efekti poroznosti na koroziju". "A" uzorak je razvio brojne površinske jamice promjera približno 100 µm uoči elektrokemijske korozije, to je prikazano na slici broj 12. Tijekom korozije jasno se mijenja morfologija površine, tvoreći površinska udubljenja koja se spajaju s podpovršinskim porama u materijalu i kasnije ih nagrizaju. Zbog korozije nestopljenog praha razvijaju se površinske jamice (tvar nepravilnog izgleda na slici 12 A na površini). Te su jame bile duboke i povezane s porama stvorenim tijekom izrade. A i B uzorci su imali ovu vrstu morfologije. Površinska tomografija uzoraka C, D i E bila je značajno manje hrapavija i prije i poslije korozije nego površinska tomografija koja je prikazana na slici 12. i na njima nije ostalo nestopljenog praha. Razlika koja je prikazana u površinskoj tomografiji objašnjava različite horizontalne šiljke koji odgovaraju formiranju jama, uočene u potenciodinamičkim krivuljama

Na slici 10. Grube tomografije uzoraka A i B imale su dosta početnih točaka za formiranje jama. Ove točke su se zatim razvile tijekom elektrokemijske korozije, što je kasnije rezultiralo brojnim površinskim jamama promjera približno 100 µm. Na uzorcima C, D i E razvijeno je nekoliko jamica sa širinom i duljinom tih jamica uglavnom od oko 0,4 do 1,25 mm, koje su vidljive golim okom. Na ovim uzorcima formiralo se manje površinskih udubljenja zbog glađih i netaknutijih površina, jer je bilo manje nedostataka (mrlja itd.) na površini za inicijaciju udubljenja što je prikazano na uzorcima (A) i (B). Na uzorku E prikazana su udubljenja što se vidi na slici 13. Osim što ciljaju nespojeni prah, udubljenja na uzorku A prikazana na slici 12 B započela su na sučelju između svake printane trake, što implicira nepotpuno spajanje i vezivanje okolnih traka. Udubljenja na uzorku E, prikazana na slici 13, dodatno su se razvila na površini.



Slika 13. SEM slika površinske tomografije uzorka E nakon korozije (×30). Pitting se dogodio na površini tijekom korozije. (strelica označava smjer printanja, kvadrat pokazuje dio prikazan na slici 14 A) Izvor: <u>https://doi.org/10.1520/MPC20200082</u>

7. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimenta provedenog u sklopu izrade ovog završnog rada je utvrđivanje mehaničkih svojstva nehrđajućeg čelika AISI 316L koji je nakon izlaganja morskom korozivnom okruženju bio podvrgnut vlačnom testu na univerzalnoj kidalici. U eksperimentu se koristilo devet uzoraka koji su zavareni TIG postupkom zavarivanja. U prva tri uzorka su zavarivanjem spojeni limovi od običnog valjanog nehrđajućeg čelika, sljedeća tri uzorka su dobivena zavarivanjem običnog valjanog i 3D printanog čelika. Posljednja skupina od tri uzorka je dobivena zavarivanjem limova od 3D printanog nehrđajućeg čelika. Tri lima su pripremljena, zavarena i obrađena u kućnoj radionici. Zatim su iz njih laserskim rezanjem izrezani potrebni uzorci na odgovarajuću dimenziju te su nakon toga izloženi morskom okolišu, tj. potopljeni ispod mora u vremenskom razdoblju od 30 dana. Masa uzoraka je mjerena prije i poslije izlaganja morskom okolišu. Test na kidalici je napravljen na Pomorskom fakultetu u Rijeci u Laboratoriju za materijale i mehaniku. Time su dobiveni dijagrami naprezanja i deformacija koji pokazuju ponašanje zavarenog čelika AISI 316L izloženom morskom okolišu.

7.1 PRIPREMA LIMOVA I ZAVARIVANJE

Za ovaj eksperiment bilo potrebno šest limova, po tri od valjanog i tri od 3D printanog nehrđajućeg čelika AISI 316L. Dimenzije limova su iznosile 200 x 100 mm, a debljina je iznosila 2 mm.



Slika 14. Limovi korišteni za pripremu uzoraka Izvor: Autor

Za obradu limova prije zavarivanja korištena je mala kutna brusilica marke Makita, na njoj je bila brusna lamelirana ploča za inox materijal. Njome je očišćena spojna površina te pripremljena blaga kosina za bolju penetraciju zavara u materijal. Po završetku pripreme, limovi su bili namješteni za zavarivanje i na njima odrađeno je točkasto zavarivanje.



Slika 15. Primjer limova spojenih točkastim zavarom Izvor: Autor

Kako bi se osigurala efikasnost procesa zavarivanja bilo je potrebno namjesti određene parametre ovog procesa i pravilno se pridržavati ispravnih tehničkih postupaka. Aparat koji se koristio za zavarivanje je marke "EWM tetrix 300 DC TIG/REL" pri čemu je korišten TIG postupak zavarivanja. Struja zavarivanja je iznosila 60A, protok argona 12-15 l/min, žica za zavarivanje Bohler Thermanit GE-316L. Na svakom od tri spojena lima napravljen je po jedan prolaz sa svake strane, penetrirajući u potpunosti u materijal. Za dodatnim prolazima nije bilo potrebe jer je površina zavara nadvisila površinu materijala. Sam proces zavarivanja je prošao uobičajeno i nije uočena nikakva razlika između zavarivanja između AISI 316L nehrđajućeg čelika proizvedenog klasično i AISI 316L nehrđajućeg čelika proizvedenog 3D printanjem.





Slika 16. Aparat za zavarivanje, njegovi parametri tokom zavarivanja i primjer žice koja se koristila u postupku zavarivanja Izvor: Autor



Na slici 17. prikazan je izgled dvaju spojenih limova nakon završetka zavarivanja

Slika 17. Prikaz zavarenih limova AISI 316L nehrđajućeg čelika Izvor: Autor

Nakon završetka zavarivanja, na dijelove limova u području zavara i na površinu oko njega kistom je nanesena pasta Bohler Avesta. Ona poboljšava zaštitu ovakvih vrsta materijala uklanjajući stvaranje korozije, mrlja i oksidacije koje mogu nastati i u ovoj situaciji tijekom zavarivanja. Kada je pasta namazana na sva tri spojena lima, trebalo je sačekati 30 minuta da pasta odradi svoj kemijski proces te nakon toga bilo je potrebno isprati limove mlazom vode kako bi se uklonio dio paste koji je ostao na površini. Poslije ispiranja limovi su pušteni da se osuše.



Slika 18. Kemijska zaštitna obrada pastom Avesta Izvor: Autor

Na slici 19. prikazani su osušeni limovi nakon kemijske obrade pastom Avesta te se može primijetiti vizualnu razliku u sjaju u odnosu na sliku 17.



Slika 19. Prikaz lima koji je obrađen pastom Avesta Izvor: Autor

7.2. PRIPREMA UZORAKA I IZLAGANJE MORSKOJ OKOLINI

Sljedeći korak bio je izrezivanje uzoraka iz lima na željene dimenzije, i to laserskim rezanjem na stolu za lasersko rezanje Hugong HGLB 4015. Na slici 20. prikazane su dimenzije uzoraka zajedno sa jednim dijelom izrezanih uzoraka. S navedenim izrezivanjem od tri lima dobiveno je devet uzoraka. Prva tri su bila od običnog valjanog, druga tri od valjanog i 3D printanog, a treća tri od 3D printanog AISI 316L nehrđajućeg čelika.



Slika 20. Lasersko izrezivanje uzoraka Izvor: Autor





Slika 21. Geometrija ispitnog uzorka sa primjerom 3D ispitnog uzorka Izvor: Autor

Sljedeća radnja je bila priprema drvenog postolja u radionici Torpedo u sklopu Pomorskog fakulteta u Rijeci zbog razloga što će ispitni uzorci biti potopljeni u već napravljenoj ispitnoj kutiji od običnog željeza. Stoga je bilo u interesu da ispitni materijal nije u direktnom doticaju sa kutijom. Kada je drveno postolje za uzorke pripremljeno, uzorci su povezani plastičnim vezicama za postolje i za čeličnu kutiju. Svih devet uzoraka je potopljeno u more i pušteno da budu u takvom okruženju u vremenskom periodu od 30 dana. Lokacija na kojoj su uzorci potopljeni je Torpedo na Mlaci, dubina na koju su uzorci potopljeni je 2,5 m. Uzorci su potopljeni u ljetnom razdoblju od 24. svibnja do 24. lipnja 2024. godine.





Slika 22. Priprema uzoraka i izlaganje uzoraka morskoj okolini Izvor: Autor

7.3 MJERENJE MASE

U ovom eksperimentu mjerila se masa devet uzoraka prije i poslije izlaganja morskom okolišu u vremenskom razdoblju od 30 dana. Podaci o masi uzoraka prikazani su u tablici 5. Iz obrađenih mjerenja se ne može uočiti značajnija razlika između gubljenja mase tijekom izlaganja ovakvim uvjetima, ali se može prijetiti da je obrastanje izraženije na površini uzoraka koji su proizvedeni 3D printanom metodom. 3D printane ploče koje su se koristile za izradu uzoraka bile su hrapavije površine, zbog toga je veća mogućnost lakšeg nastanjivanja morskih tvari na ovakvu vrstu površine koji mogu djelovati korozivno na ovakvu vrstu materijala. Važno je napomenuti da je vremenski period eksperimenta bio 30 dana te da je eksperiment trajao duže da bi razlike u masi između uzoraka vjerojatno bile nešto izraženije.

2D AISI 316L		2D/3D AISI 316L		3D AISI 316L			
	Masa uzoraka prije izlaganja morskoj okolini						
1.	45,5 g	4.	44,9 g	7.	43,9 g		
2.	45,5 g	5.	44,9 g	8.	44,3 g		
3.	45,3 g	6.	44,8 g	9.	43,9 g		
	Masa uzoraka nakon izlaganja morskoj okolini s morskim produktom (30 dana)						
1.	45,6 g	4.	44,9 g	7.	44,2 g		
2.	45,6 g	5.	44,9 g	8.	44,4 g		
3.	45,4 g	6.	44,9 g	9.	44,2 g		
	Masa očišćenih uzoraka nakon izlaganja morskoj okolini (30 dana)						
1.	45,5 g	4.	44,8 g	7.	43,9 g		
2.	45,4 g	5.	44,8 g	8.	44,2 g		
3.	45,3 g	6.	44,8 g	9.	43,9 g		

Tablica 5. Iznosi masa uzoraka prije i poslije izlaganja morskoj okolini izraženi u gramima

Izvor: Tablicu pripremio student prema zapisanim iznosima





Slika 23. Mjerenje mase različitih tipova uzoraka Izvor: Autor

7.4. VLAČNO ISPITIVANJE AISI 316L NEHRĐAJUĆEG ČELIKA

Nakon vremenskog perioda od 30 dana uzorci su izvađeni, izvagani i očišćeni te su bili spremni za vlačno testiranje na kidalici. Za vlačno testiranje je korištena univerzalna kidalica marke Hegewald & Peschke Inspekt 20 kN kojom se upravlja uz pomoć računala. Testiranjem svakih od ovih devet uzoraka dobiveni su dijagrami koji upućuju na razliku u mehaničkim svojstvima između pojedinih uzoraka dobiveni različitim metodama proizvodnje. Brzina razvlačenja je iznosila 3mm/min. Dobiveni podaci su obrađeni u programu Excel te uz pomoć njega su dobiveni dijagrami naprezanja i deformacije. Na dijagramima naprezanja i deformacije je prikazana međusobna ovisnost σ - vlačnog naprezanja [MPa] i ε - relativnog produljenja [%].



Slika 24. Univezalna kidalica Hegewald & Peschke Inspekt 20 kN Izvor: Autor

Na slici 25. prikazan je dijagram naprezanja i deformacija za tri uzorka materijala AISI 316L proizvedenog klasičnom metodom koji je bio izložen morskom okolišu u vremenskom periodu od 30 dana. Maksimalna vrijednost vlačnog naprezanja u MPa iznosila je 648,2 MPa. Relativno produljenje za prvi uzorak je iznosilo 46,6, za drugi uzorak 38,6, a za treći uzorak 45,8. Lom na uzorku jedan i tri se desio iznad zavarenog spoja. Dok na uzorku dva, lom je nastao u blizini zavara što je prikazano na slici 28.



Dijagram naprezanja i deformacija za uzorke 1,2,3



Dijagram srednje vrijednosti za uzorke 1,2,3



Na slici 26. prikazani su dijagrami naprezanja i deformacija uzoraka 4,5 i 6. Navedeni uzorci su kombinacija 3D printanog i klasično proizvedenog nehrđajućeg čelika AISI 316L te su i oni bili izloženi istim uvjetima okoline i istom vremenskom periodu. Maksimalna vrijednost vlačnog naprezanja kod ove vrste uzoraka je iznosila 641,1 MPa. Vrijednosti relativnog produljenja iznose 24,5 za uzorak četiri, 25,9 za uzorak pet i 20,9 za uzorak šest. Lom prikazan na slici 28. se dogodio na strani uzorka na kojem je bio 3D printani materijal na svakom od ta tri uzorka.



Slika 26. Dijagrami naprezanja i deformacija za uzorke 4,5,6 Izvor: Autor

Slika 27. prikazuje dijagrame naprezanja i deformacije uzorka 7,8 i 9 oni su dobiveni 3D printanom metodom te potom zavareni, a isto tako su bili izloženi istim uvjetima i istom vremenskom periodu. Maksimalna vrijednost vlačnog naprezanja kod ove vrste uzoraka iznosi otprilike 644,6 MPa. Vrijednosti relativnog produljenja: za uzorak sedam 19,8, za uzorak osam 18,1 i za uzorak devet 19,2. Kod ovih uzoraka lom se desio tokom testiranja je nastalo iznad mjesta zavara, lom je prikazan na slici 28.



Izvor: Autor

Slika 28. prikazuje mjesta lomova nastalih tokom vlačnog ispitivanja uzoraka. Kod uzoraka sa 3D printanim materijalom i uzoraka koji su kombinirani, zapaženo je da lom nastaje u blizini zavara. Razlog tome bi mogli biti: razlika u strukturi 3D printanog materija i klasičnog, promjena strukture prilikom zavarivanja radi prevelikog unosa topline te da je prilikom brušenja došlo do smanjenja površine poprečnog presjeka na uzorcima.



Uzorci 1,2,3



Uzorci 4,5,6



Uzorci 7,8,9 Slika 28. Prikaz uzorka nakon vlačnog ispitivanja Izvor: Autor

Na slici 29. prikazan je dijagram naprezanja i deformacija svih srednjih vrijednosti za sve tri vrste uzoraka, uzorci od valjanog AISI 316L pokazuju najveće vrijednosti koje su znatno veće, kombinacija valjanog i 3D printanog AISI 316L pokazuju srednje vrijednosti koje se nalaze u blizini najmanjih vrijednosti od 3D printanog AISI 316L nehrđajućeg čelika.



Slika 29. Dijagram srednjih vrijednosti svih uzoraka Izvor: Autor

Slika 30. iz članka "Finite element simulation of spherical indentation experiments" autora Syngellakis S. i Mellor B. G., prikazuje dijagram naprezanja i deformacije za AISI 316 uzorak dobiven klasičnom metodom proizvodnje iz jednog komada, za razliku od uzorka ispitanog u ovom eksperimentu koji je spojen zavarivanjem [47]. Granica razvlačenja u navednom ispitivanju je 285 MPa, a krajnja vlačna čvrstoća iznosi 655 MPa. Naprezanje pri krajnjoj vlačnoj čvrstoći je 51,8, a deformacija pri lomu 63,3. Usporedbom dobivenih vrijednosti iz dijagrama na slici 25. i dijagrama na slici 30. može se zaključiti da uzorak koji je dobiven iz cijelog komada lima ima bolja mehanička svojstva u odnosu na onaj koji je zavarivan.



Slika 30. Dijagram naprezanja za 2D AISI 316L uzorak dobiven iz cijelog komada Izvor: https://www.researchgate.net/publication/321462544_Finite_element_simulation_of_spherical_indent ation_experiments

Isto tako uspoređeni su i dijagrami 3D uzoraka eksperimantalnog dijela, sa uzorkom iz članka "Additive manufacturing of miniature marine structures for crashworthiness verification: Scaling technique and experimental tests" slika 31. autora Gonzales M. A. C., Mazzariol L. M., Salmi M. i Alves M. [48]. Dijagrami su prikazali da granica razvlačenja iznosi 520 MPa, a vlačna čvrstoća 650 MPa. Stvarna deformacija pri lomu iznosi 27.7 \pm 0.5 %, dok lokalna deformacija pri lomu iznosi 59.2 \pm 0.9 %. Takvi rezultati pokazuju da 3D uzorci koji su dobiveni iz cijelog komada imaju bolja mehanička svojstva od 3D uzoraka iz eksperimentalnog dijela koji su bili spojeni zavarom.



Slika 31. Dijagram naprezanja za 3D AISI 316L uzorak dobiven iz cijelog komada Izvor:

https://www.researchgate.net/publication/340621762_Additive_manufacturing_of_miniature_marine_ structures_for_crashworthiness_verification_Scaling_technique_and_experimental_tests

8. ZAKLJUČAK

Korozija je složena pojava koja utječe na dugotrajnost i karakteristike materijala koji se može pronaći u raznim primjenama, osobito u pomorskoj industriji. U ovom završnom radu, proučavan je utjecaj različitih metoda proizvodnje na mehaničku čvrstoću i korozijska obilježja AISI 316L nehrđajućeg čelika, sa značajnim osvrtom na usporedbu 3D printanih, valjanih i kombiniranih uzoraka. Nehrđajući čelik AISI 316L izrazito je otporan materijal na korozijska djelovanja, posebice u morskoj okolini. Ovakva vrsta materijala pokazuje različite karakteristike s obzirom na njegov način proizvodnje. S razvojem tehnologije razvijena je i nova metoda proizvodnje 3D printanjem koja još uvijek nije do kraja istraženo područje. Jedno od područja vrijedno istraživanja je i utjecaj korozivnog okoliša na svojstva 3D printanog materijala.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada tri vrste zavarenih uzoraka (spoj klasično proizvedenog lima, soj 3D printanog lima, te spoj klasičnog i 3D printanog lima) su bile izložene morskoj korozivnoj okolini u vremenskom razdoblju od 30 dana. Usporedbom masa prije i poslije izlaganja morskoj okolini zaključeno je da je 3D printani materijal jače obrastao. Razlog tome može biti razlika između površinske hrapavosti u odnosu na valjane uzorke. Značajnog gubitka u masi između ove tri vrste uzoraka nema te da su uzorci ostali duži vremenski period u takvoj okolini možda bi rezultati pokazali drugačije.

Vlačno ispitivanje na kidalici pokazuje da nehrđajući čelik AISI 316L proizveden metodom valjanja ima najbolje karakteristike. Uzorci koji su od valjanog čelika imaju najveću čvrstoću, dok kombinirani uzorci valjanog i 3D printanog čelika imaju malo slabije rezultate, ali bolje nego uzorci od potpunog 3D printanog čelika što se može primjetiti iz prikazanih dijagrama. Ovi rezultati sugeriraju na dodatna istraživanja i daljnje unapređenje procesa proizvodnje AISI 316L 3D nehrđajućih čelika.

LITERATURA

[1] Esih I., Dugi Z. 1990, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb

[2] Stupnišek-Lisac E. 2007, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

[3] Martinez S., Štern I. 1999, *Korozija i zaštita-eksperimentalne metode*, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, HINUS, Zagreb

[4] Munger C. G. 1999, *Corrosion prevention by protective coatings*, secound edition NACE International, Houston, SAD

[5] Esih I 1980, Korozija metala, Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb

[6] Jelić Mrčelić G., Korozija i zaštita materijala, Skripta, Pomorski fakultet u Splitu, Split

[7] Tretheway R. K., Chamberlain J. 1988, *Corrosion for Science and Engineering*, second edition, Logman Group Ltd., UK

[8] Corrosion Control, 2014, online: https://www.corrosioncost.com/

[9] Esih I. 1972. Površinska zaštita, Praktičar 2 Školska knjiga

[10] Fontana M. G., Greene N.D. 1978, Corrosion Engineering, McGraw-Hill, SAD

[11] Filetin T., Kovačiček F., Indof J. 2006, *Svojstva i primjena materijala*, Fakultet strojarstva i brodogranje, Zagreb

[12] *Teorijske osnove korozijskih procesa*, 2003, Radne podloge, Katedra za zaštitu materijala,FSB, Zagreb

[13] Juraga I., Alar V., Tomić T., Šimunović V., Stojanović I. 2009, *Galvanska korozija u slanoj atmosferi*, Zbornik radova, II. Savjetovanje o morskoj tehnologiji "IPSIT", 225-230, Rijeka

[14] FSB, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2023, online: https://www.fsb.unizg.hr/index.php?pocetna&lang=hr

[15] Roberge P. R. 1999, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, SAD

[16] ASM handbook: Corossion, 2003, *Fundamentals, Testing and Protection,* ASM International, Ohio, SAD

[17] During E. D. D. (ur) 1997, Corrosion Atlas, third edition, Elsevier Science B.V., Amsterdam

[18] Jones R. H., 1992, Stress-corrosion cracking, ASM International, Materials Park

[19] Duda T. and Raghavan L. V., 2016, *3D Metal Printing Technology*, IFAC-PapersOnLine
49, no. 29 pp.103–110, online: <u>https://doi.org/10.1016/j.ifacol</u>

[20] Yakout M., Elbestawi M. and Veldhuis S. C., 2018, *A Review of Metal Additive Manufacturing Technologies*, Solid State Phenomena 278, pp. 1–14, online: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.278.1

[21] Kruth J.-P., Leu M. C. and Nakagawa T. 1998, *Progress in Additive Manufacturing and Rapid Prototyping*, CIRP Annals 47, no. 2 pp. 525–540, online: <u>https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)63240-5</u>

[22] Kruth J.-P., Vandenbroucke B., Vaerenbergh J. Van and Mercelis P. 2005, *Benchmarking of Different SLS/SLM Processes as Rapid Manufacturing Techniques*, (paper presentation), International Conference Polymers & Moulds Innovations, Gent, Belgium,

[23] Yakout M., Elbestawi M. and Veldhuis S. C., 2018, *On the Characterization of Stainless Steel 316L Parts Produced by Selective Laser Melting*, International Journal of Advanced Manufacturing Technology 95, no. 5 pp. 1953–1974, online: <u>https://doi.org/10.1007/s00170-017-1303-0</u>

[24] Santos E. C., Shiomi M., Osakada K. and Laoui T. 2006, *Rapid Manufacturing of Metal Components by Laser Forming*, International Journal of Machine Tools and Manufacture 46, nos. 12–13 pp. 1459–1468, online: https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2005.09.005

[25] Sun Z., Tan X., Tor S.B., and Yeong W. Y. 2016, *Selective Laser Melting of Stainless Steel 316L with Low Porosity and High Build Rates*, Materials and Design 104, pp. 197–204, online: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.035

[26] Li H., Ramezani M., Li M, Ma C., and Wang J. 2018, *Effect of Process Parameters on Tribological Performance of 316L Stainless Steel Parts Fabricated by Selective Laser Melting*, Manufacturing Letters 16 pp. 36–39, online: <u>https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2018.04.003</u>

[27] Li Y.-H., Rao G.-B., Rong L.-J., and Li Y.-Y. 2002, *The Influence of Porosity on Corrosion Characteristics of Porous NiTi Alloy in Simulated Body Fluid*, Manufacturing Letters 57, no. 2, pp.448–451.

[28] Seah K. H. W., Thampuran R., and Teoh S. H. 1998, *The Influence of Pore Morphology on Corrosion*, Corrosion Science 40, nos. 4–5, pp. 547–556, <u>https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00152-2</u>

[29] Zhang F., Levine L. E., Allen A. J., Campbell C. E., Lass E. A., Cheruvathur S., Stoudt M. R., Williams M. E., and Idell Y. 2017, *Homogenization Kinetics of a Nickel-Based Superalloy Produced by Powder Bed Fusion Laser Sintering*, Scripta Materialia, pp. 98–102, https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.12.037 [30] Mostafa A., Rubio I. P., Brailovski V., Jahazi M., and Medraj M. 2017, *Structure, Texture and Phases in 3D Printed IN718 Alloy Subjected to Homogenization and HIP Treatments,* Metals 7, no. 6, pp. 196, online: <u>https://doi.org/10.3390/met7060196</u>

[31] Gurappa I. 2002, Development of Appropriate Thickness Ceramic Coatings on 316 L Stainless Steel for Biomedical Applications, Surface and Coatings Technology 161, no. 1, pp. 70–78, online: <u>https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00380-8</u>

[32] Kannan S., Balamurugan A., and Rajeswari S. 2003, *Hydroxyapatite Coatings on Sulfuric Acid Treated Type 316L SS and Its Electrochemical Behaviour in Ringer's Solution*, Materials Letters 57, nos.16–17, pp.2382–2389, online: https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01239-9

[33] Antunes R., Rodas A., Lima N., Higa O. and Costa I. 2010, *Study of the Corrosion Resistance and In Vitro Biocompatibility of PVD TiCN-Coated AISI 316 L Austenitic Stainless Steel for Orthopedic Applications,* Surface and Coatings Technology 205, no. 7, pp. 2074–2081, https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.101

[34] Haïdopoulos M., Turgeon S., Sarra-Bournet C., Laroche G. and Mantovani D. 2006, "Development of an Optimized Electrochemical Process for Subsequent Coating of 316 Stainless Steel for Stent Applications, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 17, no. 7, pp. 647–657.

[35] Joshi S. C. and Sheikh A. A. 2015, *3D Printing in Aerospace and Its Long-Term Sustainability*," Virtual and Physical Prototyping 10, no. 4, pp. 175–185, online: https://doi.org/10.1080/17452759.2015.1111519

[36] Silva C. C., Farias J. P. and de Sant'Ana H. B.2009, *Evaluation of AISI 316L Stainless Steel Welded Plates in Heavy Petroleum Environment*, Materials and Design 30, no. 5, pp. 1581– 1587, online: <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.07.050</u>

[37] Saeidi K., Gao X., Zhong Y. and Shen Z. J. 2009, *Hardened Austenite Steel with Columnar Sub-Grain Structure Formed by Laser Melting*, Materials Science and Engineering: A 625, pp. 221–229, online: <u>https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.018</u>

[38] Lou X., Song M., Emigh P.W., Othon M.A. and Andresen P.L. 2017, *On the Stress Corrosion Crack Growth Behaviour in High Temperature Water of 316L Stainless Steel Made by Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing*, Corrosion Science 128, pp. 140–153, online: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.017

[39] Ganesh P., Giri R., Kaul R., Sankar P.R., Tiwari P., Atulkar A., Porwal R. K., Dayal R. K. and Kukreja L. M. 2012, *Studies on Pitting Corrosion and Sensitization in Laser Rapid Manufactured Specimens of Type 316L Stainless Steel*, Materials and Design 39, pp. 509–521, online: <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.03.011</u>

[40] du Plessis A., Yadroitsev I., Yadroitsava I. and Le Roux S. G. 2018, *X-Ray Microcomputed Tomography in Additive Manufacturing: A Review of the Current Technology and Applications*, 3D Printing and Additive Manufacturing 5, no. 3 pp. 227–247, online: https://doi.org/10.1089/3dp.2018.0060

[41] du Plessis A., Yadroitsava I. and Yadroitsev I. 2020, *Effects of Defects on Mechanical Properties in Metal Additive Manufacturing: A Review Focusing on X-Ray Tomography Insights*, Materials and Design,108385, online: <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108385</u>

[42] Wang P., Zhou H., Zhang L., Chen H., Zhu X., Lei H. and Fang D., "In Situ X-Ray Micro-Computed Tomography Study of the Damage Evolution of Prefabricated through-Holes in SLM-Printed AlSi10 Mg Alloy under Tension, Journal of Alloys and Compounds 821, no. 153576, online: <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153576</u>

[43] Fang G., Ding W., Liu Y., Zhang J, Xing F. and Dong B. 2019, <u>Identification of Corrosion</u> <u>Products and 3D Distribution in Reinforced Concrete Using X-Ray Micro Computed</u> <u>Tomography</u>, Construction and Building Materials 207, pp. 304–315, online: <u>https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.133</u>

[44] Renner P., Chen Y., Li M., Ma C., Parkinson D. and Liang H., 2021, *Corrosive Behavior of 3D–Printed 316L Stainless Steel*, Materials Performance and Characterization, 10, no. 1 pp. 74–86, online: <u>https://doi.org/10.1520/MPC20200082</u>

[45] Haase C., Tang F., Wilms M. B., Weisheit A. and Hallstedt B. 2017, Combining Thermodynamic Modeling and 3D Printing of Elemental Powder Blends for High-Throughput Investigation of High-Entropy Alloys–Towards Rapid Alloy Screening and Design, Materials Science and Engineering: A 688, pp. 180–189, online: https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.099

[46] Wu K., Jung W.-S. and Byeon J.-W. 2016, *In-Situ Monitoring of Pitting Corrosion on Vertically Positioned 304 Stainless Steel by Analyzing Acoustic-Emission Energy Parameter,* Corrosion Science 105, pp. 8–16, online: <u>https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.12.010</u>

[47] Mankowski J. and Szklarska-Smialowska Z. 1977, *The Effect of Specimen Position on the Shape of Corrosion Pits in an Austenitic Stainless Steel*, Corrosion Science 17, no. 9 pp. 725–735, online: <u>https://doi.org/10.1016/0010-938X(77)90068-3</u>

[47] Syngellakis S. and Mellor B. G. 2017, *Finite element simulation of spherical indentation experiments*, International Journal of Computational Methods and Experimental Measurements 6(4), pp. 749 – 763, online: <u>http://dx.doi.org/10.2495/CMEM-V6-N4-749-763</u>

[48] Gonzales M. A. C., Mazzariol L. M., Alves M. and Salmi M 2020, *Additive manufacturing of miniature marine structures for crashworthiness verification: Scaling technique and experimental tests*, Marine Structures, Volume 72, pp. 1-18, online: https://doi.org/10.1016/j.marstruc.2020.102764

POPIS TABLICA

Tablica 1. Sastav praha od nehrđajućeg čelika 316L	
Tablica 2. Procesni parametri uzoraka	
Tablica 3. Numerički rezultati dobiveni Tafelovom prilagodbom potenciokine	tičkih krivulja
Tablica 4. Poroznost pet tipova uzoraka nakon 2 i 20 dana korozije	
Tablica 5. Iznosi masa uzoraka prije i poslije izlaganja morskoj okolini izraženi	u gramima 34

POPIS SLIKA

Slika 1. Opća korozija čeličnog lanca	3
Slika 2. Shematski prikaz rupičaste korozije nehrđajućeg čelika F 304)
Slika 3. Shematski prikaz korozije u procijepu10)
Slika 4.Shematski prikaz galvanske korozije11	l
Slika 5. Selektivna korozija cjevovoda	2
Slika 6. Shematski prikaz mehanizma nastajanja interkristalne korozije 12	2
Slika 7. Uzorci erozijske korozije	3
Slika 8. Pucanje uslijed napetosne korozije u nehrđajućem čeliku i polietilenu	5
Slika 9. Shema SLM metoda i uzorci napravljeni istom metodom16	5
Slika 10. Potenciodinamičke krivulje za pet različitih vrsta uzoraka	l
Slika 11. Tomografske 3-D slike koje prikazuju poroznost različitih uzoraka	2
Slika 12. SEM slika uzorka A,(A) prije i (B) poslije korozije (uvećanje x300) 25	5
Slika 13. SEM slika površinske tomografije uzorka E nakon korozije (×30)	5
Slika 14. Limovi korišteni za pripremu uzoraka	7
Slika 15. Primjer limova spojenih točkastim zavarom	3
Slika 16. Aparat za zavarivanje,njegovi parametri tokom zavarivanja i primjer žice koja se	Э
koristila u tom postupku zavarivanja)
Slika 17. Prikaz zavarenih limova AISI 316 L nehrđajućeg čelika)
Slika 18. Kemijska zaštitna obrada pastom Avesta)
Slika 19. Prikaz lima koji je obrađen pastom Avesta	l
Slika 20. Lasersko izrezivanje uzoraka	2
Slika 21. Geometrija isptnog uzorka sa primjerom 3D ispitnog uzorka	2

Slika 22. Priprema uzoraka i izlaganje uzoraka morskoj okolini	33
Slika 23. Mjerenje mase različitih tipova uzoraka	34
Slika 24. Univezalna kidalica Hegewald & Peschke Inspekt 20 kN	35
Slika 25. Dijagrami naprezanja za uzorke 1,2,3	36
Slika 26. Dijagrami naprezanja i deformacija za uzorke 4,5,6	37
Slika 27. Dijagrami naprezanja i deformacija za uzorke 7,8,9	38
Slika 28. Prikaz uzorka nakon vlačnog ispitivanja	39
Slika 29. Dijagram srednjih vrijednosti svih uzoraka	40
Slika 30. Dijagram naprezanja za 2D AISI 316L uzorak dobiven iz cijelog komada	41
Slika 31. Dijagram naprezanja za 3D AISI 316L uzorak dobiven iz cijelog komada	41